

# Die Beeinflussung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Wismut durch geringe Nickel-Zusätze

Krüger, Hilde  
Lautz, Günter

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 8, 1956,  
S.130-141



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Die Beeinflussung der elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Wismut durch geringe Nickel-Zusätze

Von Hilde Krüger und Günter Lautz

Vorgelegt von Herrn E. Justi

Mit 6 Abbildungen

*Summary: On the development of the galvanomagnetic amplifier with Bi Justi and Thuy had to overcome some technological difficulties. The greatest one was the large brittleness of the Bi-foils or -wires. However, in the last years Aske and Fitzpatrick have shown that the ductility of Bi can be enlarged by small amounts of some other metals like Ni.*

*In this paper the authors give a thorough and systematic analysis of the electrical and mechanical properties of Bi-Ni-alloys. After a detailed discussion of the preparation methods metallurgical and X-ray investigations give a first glance into the structure of the alloys with Ni-contents final to 3,5 atomic per cent. Measurements of the magnetoresistance  $\Delta \rho / \rho_0$  at room temperature and at the temperatures of liquid nitrogen and liquid hydrogen confirm generally the expectation of a large decrease with increasing Ni-concentration. Nevertheless at 77°K there is an increase in the  $\Delta \rho / \rho_0$ -values, possibly connected with a substitution mixed crystal of the otherwise unsoluble Ni in the Bi-lattice.*

*The ductility of the Bi-Ni-alloys is tested with some kind of bend experiment on wires, produced by pressing the material under 120 kp/mm<sup>2</sup> through a nozzle of 1 mm diameter. In contradiction to the statements of Aske and Fitzpatrick the ductility is a monotonic decreasing function with increasing Ni-content up to 0,7 weight % Ni, if the pressure form is not warmed up. However, if the production of the wires is realised at 90°C an alloy with 0,15 weight % Ni is more ductile than a specimen Bi-specimen in agreement with Aske and Fitzpatrick. Yet the absolute value of the ductility is lower than that of a pure Bi-wire, manufactured at room temperature. These experiments are further discussed in connection with some preliminary results on wires produced by cooling the nozzle to liquid air temperature.*

*Summing up from a practical point of view these investigations show that the Bi is more convenient for a galvanomagnetic amplifier when it contains a small amount of Ni and the wire itself is manufactured by cold working below room temperature.*

Das Bi nimmt wegen seiner anomal großen galvanomagnetischen und thermomagnetischen Effekte unter allen Metallen eine Sonderstellung ein. Insbesondere bietet die Widerstandsänderung im magnetischen Querfeld für die Praxis die bedeutsame Möglichkeit, mit Bi magnetische Verstärkeranordnungen zu entwickeln. Das wesentliche Bauelement derartiger Steuer- und Regeleinrichtungen ist nach Justi und Thuy [1, 2, 3] eine dünne Bi-Folie oder auch eine kleine Bi-Spirale, die in dem Polspalt einer vormagnetisierten Drossel angebracht wird. Die im Rythmus des primären Spulenstromes variierende Polspaltinduktion der Drossel ruft in dem Bi entsprechende Leitfähigkeitsänderungen hervor, die in einem Steuerkreis wirksam werden können. Um einen möglichst großen Steuereffekt zu erreichen, müssen das Magnetfeld der Drossel und die relative Widerstandsänderung  $\Delta \rho / \rho_0$  des Bi groß sein. In der

Praxis wird man daher möglichst enge Polspalte und entsprechend dünne Bi-Plättchen oder -Spiralen verwenden und zudem die Betriebstemperatur in das Gebiet der flüssigen Luft absenken.

Dabei bleibt zu beachten, daß für eine vorgegebene Temperatur der Verminderung der Schichtdicke eine physikalische Grenze gesetzt ist. Wird eine geometrische Dimension des Bi mit der mittleren freien Weglänge der Elektronen vergleichbar, so werden die Ladungsträger vornehmlich an den äußeren Oberflächen und nicht mehr im Innern des Materials gestreut. Bei sehr dünnen Schichten oder tiefen Temperaturen sind also die spezifischen Eigenschaften des Bi gar nicht mehr für die elektrische Leitfähigkeit mit und ohne Magnetfeld bestimmend. Wie aus den Arbeiten von *Fuchs* [4] und *Sondheimer* [5] hervorgeht, nimmt die relative magnetische Widerstandsänderung in diesem Dickenbereich ab, sei es infolge einer Zunahme des  $\rho_0$ -Wertes oder auch durch eine dickenabhängige Verminderung der absoluten Widerstandszunahme im Magnetfeld. Da bis zu den Temperaturen der flüssigen Luft die mittlere freie Weglänge beim Bi in der Größenordnung von einigen  $\mu$  liegt, bleibt für die konstruktive Ausgestaltung des galvanomagnetischen Verstärkers noch ein hinreichend großer Spielraum. Diese Feststellung trifft um so mehr zu, als bei der experimentellen Handhabung dünnster Bi-Plättchen die große Brüchigkeit des Materials eine untere Grenze für die Schichtdicke bedingt, die im allgemeinen noch oberhalb der mittleren freien Weglänge der Elektronen bleibt. Für die praktische Ausführung galvanomagnetischer Steuerelemente ist daher neben der Forderung nach guten elektrischen Kennwerten auch eine gute mechanische Bearbeitbarkeit des Bi von Bedeutung.

Nachdem *Aske* und *Fitzpatrick* [6] gefunden haben, daß kleine Ni-Zusätze zu reinem Bi die Duktilität erheblich verbessern können, soll in der vorliegenden Arbeit eine systematische Untersuchung der mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Bi-Ni-Legierungen im Hinblick auf die geschilderte technische Anwendung vorgenommen werden. Diese Problemstellung ist auch deshalb bemerkenswert, weil hierbei der Einfluß kleiner Zusätze auf zwei völlig verschiedene Eigenschaftsgruppen des Bi ermittelt wird, während fast alle älteren Arbeiten nur auf das elektrische Verhalten eingehen.

So ist beim Bi seit langem bekannt, daß kleine Verunreinigungen die elektrische Leitfähigkeit vermindern, aber auch im Gegensatz zu den meisten Metallen erhöhen können. Nach den eingehenden Untersuchungen von *Goetz* und *Focke* [7], *Thompson* [8], *Focke* und *Hill* [9] ergibt sich, daß Zusatzelemente, die im periodischen System links vom Bi stehen, den elektrischen Widerstand vergrößern, während die rechts stehenden Elemente, wie z. B. Se und Te, den elektrischen Widerstand zu vermindern vermögen. Beide Effekte können mit dem von *Jones* [10] vorgeschlagenen Bändermodell des Bi gedeutet werden. Da das Ni zu den Übergangsmetallen mit nichtaufgefüllten inneren Elektronenschalen gehört, ist aus dieser Systematik noch keine Voraussage über den elektrischen Widerstand selbst oder die magnetische Widerstandsänderung der Bi-Ni-Legierungen möglich. Doch wird man wegen der starken Unterschiede zwischen Bi und Ni mit wachsendem Ni-Gehalt eine Zunahme des Restwiderstandes und eine entsprechende Abnahme von  $\Delta\rho/\rho_0$  qualitativ erwarten dürfen.

# 1. Herstellung der Proben und Strukturuntersuchungen

Da die nachfolgenden Untersuchungen besonders auf die praktische Verwendung dünner Bi-Drähte oder -Folien ausgerichtet sind, haben wir zunächst auf die Herstellung von Bi-Einkristallen verzichtet und sämtliche Messungen an polykristallinem Material vorgenommen. Zudem erscheint diese Vereinfachung bei der Präparierung auch darum gerechtfertigt, weil wegen der großen Unterschiede in den Atomradien (Bi 1,82 Å; Ni 1,24 Å) eine feste Lösung sehr unwahrscheinlich ist und sich daher aus Bi-Ni-Legierungen kaum hinreichend homogene Einkristalle bilden werden.

Als Ausgangssubstanzen wurden in einer Versuchsreihe mit Ni-Gehalten bis zu 0,15 Gew.-% spektralreines Bi von Johnson, Matthey & Co und spektralreiner Ni-Draht von Heraeus benutzt, während in einer anderen Versuchsserie mit Ni-Zusätzen bis zu 1 Gew.-% technisch reines Bi (99,9% Bi) und technisch reines Anodennickel (> 99,8% Ni) Anwendung fanden. Um später wirklich

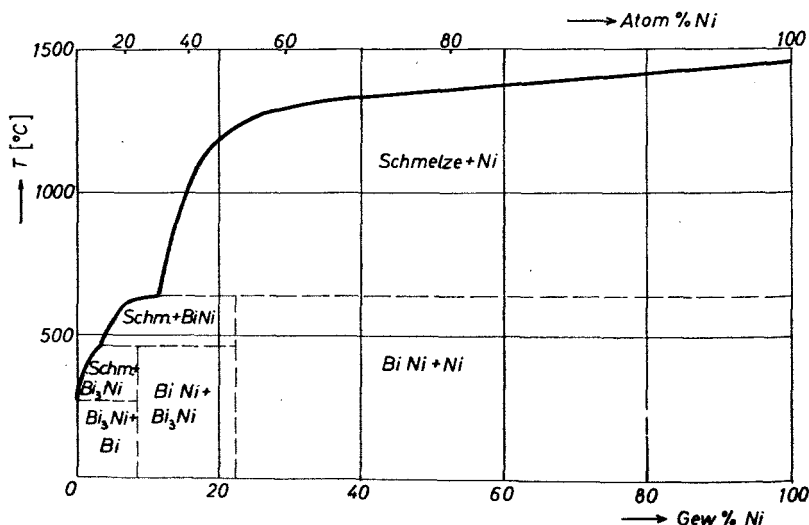


Abb. 1. Zustandsschaubild des Systems Bi-Ni nach Portevin [18] und Voß [11]

homogene Stäbchen zu erhalten, haben wir in beiden Fällen zunächst Vorlegierungen hergestellt. Zu diesem Zweck wurden äquivalente Mengen der technisch reinen Materialien in dem vorher ausgeglühten Kohletiegel eines Tammanofens oberhalb der Schmelztemperatur des Ni unter ständigem Rühren zusammengeschmolzen. Da nach dem Zustandsschaubild (Abb. 1) oberhalb 22 Gew.-% Ni oder 50 Atom-% Ni eine Verbindungsbildung zu NiBi einsetzt, kann die Verdampfung des Bi nach Voß [11], Hägg und Funke [12] gering gehalten werden. Nach dem langsamen Abkühlen erhält man ein Schmelzgut von poröser, koksähnlicher Beschaffenheit.

Um die spektralreinen Metalle nicht durch den Legierungsprozeß zu verunreinigen, wurde die Herstellung einer 20prozentigen Vorlegierung in evakuierten abgeschmolzenen Quarzröhren bei  $1000^{\circ}\text{C}$  und einer Glühdauer von 24 Stunden ausgeführt. Die für die Messung vorgesehenen Bi-Ni-Legierungen mit kleinen Ni-Gehalten konnten nunmehr durch Zusammenschmelzen definierter Mengen der Vorlegierungen mit reinem Bi im Hochvakuum präpariert werden. Die so erzeugten spiegelblanken polykristallinen Stäbchen waren 3,8 mm dick und zirka 35 mm lang. Der prozentuale Ni-Anteil ließ sich aus der Einwaage errechnen. Die Homogenität wurde mit elektrischen Messungen überprüft.

Da die mechanischen Eigenschaften der Stäbchen in starkem Maße von der inneren Struktur der Legierungen abhängen, sind metallographische und röntgenographische Untersuchungen wichtig. Aus Schlißbildern der einzelnen Proben können wir entnehmen, daß selbst bis zu den kleinsten Ni-Zusätzen herunter das Gefüge heterogen ist. So finden sich in größeren Kristalliten aus Bi nadelförmige Einschlüsse, die nach den Arbeiten von Voß [11] an Ni-reicheren Legierungen und nach Aussage des Zustandsdiagrammes als  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  zu deuten sind. Diese Struktur kann auch durch eine Wärmebehandlung der Proben nicht wesentlich geändert werden.

Nachdem somit eine makroskopische Lösung des Ni im Bi verneint werden kann, bleibt zu entscheiden, ob nicht trotz der unterschiedlichen Atomradien der beiden Legierungspartner das Ni in kleinsten Gehalten einen Einlagerungsmischkristall mit dem Bi bildet. Die genauere Auswertung von *Debye-Scherrer*-Aufnahmen läßt in der Tat eine Gitterdeformation erkennen. So ergeben sich z. B. bei einer Legierung mit 1 Gew.-% Ni im rhomboedrischen System die Gitterkonstante  $a = 4,684 \text{ \AA}$  und ein Achsenwinkel  $\alpha = 57^{\circ} 7'$  gegenüber  $a = 4,662 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 57^{\circ} 25'$  bei spektralreinem Bi. Diese Abweichung liegt außerhalb der Meßfehlergrenze [14]. Einige sehr schwache zusätzliche Linien sind nicht rhomboedrisch zu indizieren und deuten auf die hexagonale Einlagerung  $\text{Bi}_3\text{Ni}$  hin. Die sich hier andeutende geringfügige Aufnahme von Ni im Bi-Gitter findet auch bei den elektrischen Messungen noch ihre Bestätigung. Die in der Literatur angegebenen Gitterparameter [15] betragen für 99,95 prozentiges Bi  $4,736 \text{ \AA}$  und  $57^{\circ} 14'$ . Wahrscheinlich sind diese Werte auf die mangelnde Reinheit des Bi zurückzuführen.

## 2. Elektrische Eigenschaften der Bi-Ni-Legierungen

Einen ersten Hinweis auf die Veränderungen im elektrischen Verhalten des Bi durch kleine Ni-Zusätze erhält man aus der Größe des Widerstandsverhältnisses bei tiefen Temperaturen. So sind in der Tabelle 1 für verschieden reine Proben mit unterschiedlichem Ni-Gehalt die auf den Zimmertemperaturwiderstand  $R_{293}$  bezogenen Widerstände bei  $77^{\circ}\text{K}$  und  $20,4^{\circ}\text{K}$  angegeben. Während bei den technisch reinen Proben die erwartungsgemäße Zunahme des Restwiderstandes mit steigendem Ni-Gehalt offensichtlich ist, darf man bei den spektralreinen Proben vor allem den starken Anstieg bei der kleinen Zugabe von 0,025 Gew.-% Ni als charakteristisch feststellen. Scheinbar mildern die undefinierten Beimengungen des technisch reinen Bi die spezifische Einwirkung des Ni sehr stark ab.

Tabelle 1.

Proben Nr.	Reinheitsgrad	Gew.-% Ni	Atom-% Ni	$R_{77}/R_{293}$ in %	$R_{20}/R_{293}$ in %	Abreißradius in mm
1	techn. rein	0,0	0,0	31,2	—	1,24
2	" "	0,025	0,089	27,2	12,4	1,44
3	" "	0,05	0,18	28,8	11,5	1,27
4	" "	0,075	0,27	31,0	12,0	1,27
5	" "	0,1	0,36	—	11,9	—
6	" "	0,3	1,06	31,4	12,5	1,78
7	" "	0,5	1,76	—	12,6	2,17
8	" "	0,7	2,46	31,1	13,3	2,45
9	" "	0,9	3,13	31,9	14,3	2,28
10	" "	1,0	3,47	32,0	14,0	1,96
11	spektr. rein	0,0	0,0	27,4	10,3	0,96
12	" "	0,025	0,089	28,9	14,2	1,43
13	" "	0,1	0,36	30,2	16,7	1,67
14	" "	0,15	0,53	30,4	14,6	1,39

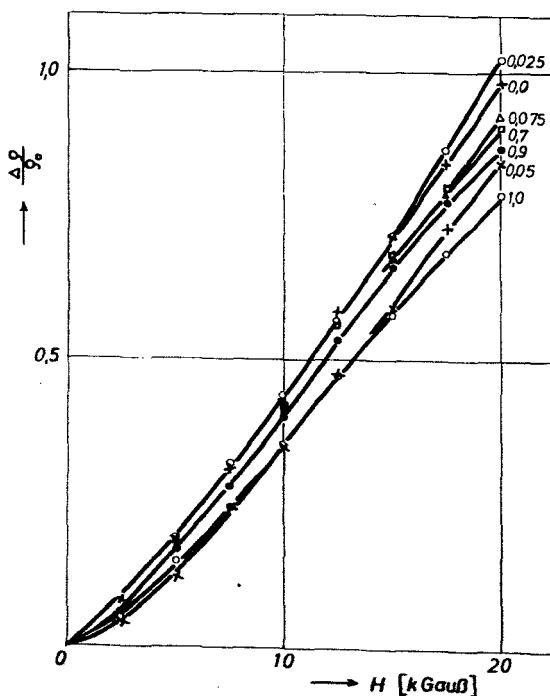


Abb. 2. Relative magnetische Widerstandsänderung von Bi-Ni-Legierungen bei 20° C in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke für technisch reine Ausgangssubstanzen. Parameter: Ni-Gehalt in Gew.-%

Eine weitere leicht meßbare Kenngröße, die sehr empfindlich auf Verunreinigungen und Strukturänderungen anspricht, ist die differentielle Thermokraft. Leider wirken sich hier jedoch die kristallographischen Anisotropien des Bi in noch stärkerem Maße als bei den Widerstandsmessungen aus, so daß die Meßergebnisse trotz des relativ feinkristallinen Gefüges nur einen qualitativen Anhalt geben können. Ohne hier nähere Einzelheiten mitzuteilen [14], sei be-

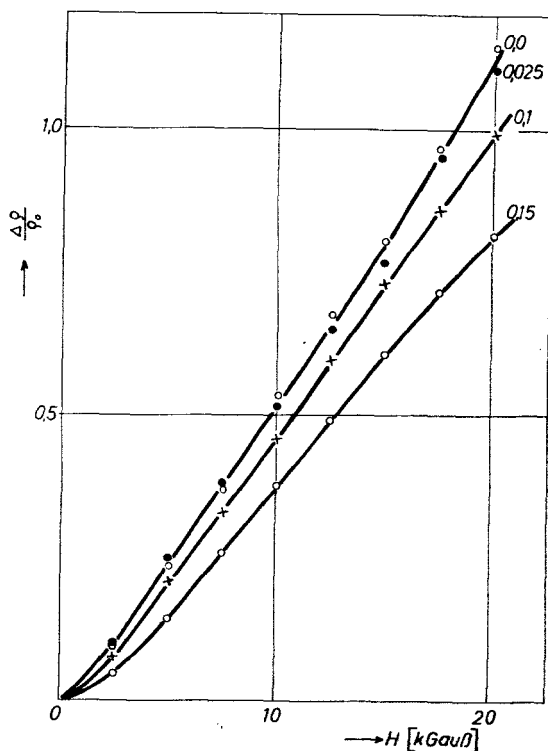


Abb. 3. Relative magnetische Widerstandsänderung von Bi-Ni-Legierungen bei 20° C in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke für spektralreine Ausgangssubstanzen. Parameter: Ni-Gehalt in Gew.-%

merkt, daß beim Übergang vom spektralreinen Bi zu einer Bi-Legierung mit 0,025% Ni eine Abnahme der Thermokraft um 25% zu beobachten ist. Dieses Ergebnis kann wiederum durch eine teilweise Aufnahme des Ni im Bi gedeutet werden.

Für den eingangs geschilderten Verwendungszweck ist aber die magnetische Widerstandsänderung der Bi-Ni-Proben ungleich wichtiger. Diese Messungen sind bei Zimmertemperatur, 77° K und 20,4° K in magnetischen Querfeldern bis zu 20000 Gauß ausgeführt worden. Die Abb. 2 und 3 zeigen die relative Widerstandszunahme bei 20° C in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke für Proben mit unterschiedlichem Ni-Gehalt. Die  $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte der

spektralreinen Stäbchen liegen deutlich über den entsprechenden Werten der technisch reinen Substanzen. Die Verminderung der Widerstandsänderung mit zunehmendem Ni-Gehalt ist nicht mehr erheblich.

Da die galvanomagnetischen Verstärker auf Bi-Basis bei tiefen Temperaturen betrieben werden sollen, ist das Verhalten der Bi-Ni-Legierungen bei  $77^\circ\text{K}$  und  $20,4^\circ\text{K}$  auch technisch von Interesse. Wie aus den Abb. 4 und 5 hervorgeht, übt der Ni-Zusatz bei  $20,4^\circ\text{K}$  einen ungleich stärkeren Einfluß als

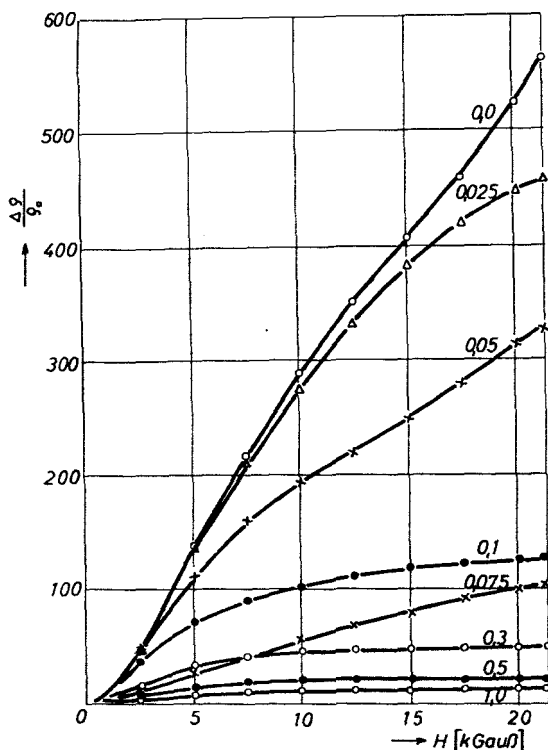


Abb. 4. Relative magnetische Widerstandsänderung von Bi-Ni-Legierungen bei  $20,4^\circ\text{K}$  in Abhängigkeit vom Magnetfeld für technisch reine Ausgangssubstanzen. Parameter: Ni-Gehalt in Gew.-%

bei Zimmertemperatur aus. Bemerkenswert ist die Sättigungstendenz der  $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte bei einem Zusatz von mehr als  $0,1\%$  Ni.

Für den besonders wichtigen Temperaturbereich der flüssigen Luft haben wir die Meßergebnisse in der Abb. 6 in Abhängigkeit von dem Ni-Gehalt mit der magnetischen Feldstärke als Parameter aufgetragen. Auffallend sind dabei die bei  $0,025$  Gew.-% Ni auftretenden Maxima in den  $\Delta\rho/\rho_0$ -Kurven. Dieser Effekt ist durch eine Einlagerung von Ni in das Bi-Gitter zu deuten, wie nachfolgende Überlegung zeigt.

Nach der grundlegenden Arbeit von Jones [10] über die elektronische Bandstruktur des Bi liegt bei diesem Element eine geringfügige Überlappung eines



voll besetzten mit einem leeren Energieband vor. Der Beitrag der Elektronen des fast leeren Bandes zur Elektrizitätsleitung überwiegt nach Messungen des Halleffektes denjenigen der Defektelektronen des fast vollen Bandes. Daher muß das Produkt aus Elektronenkonzentration und Elektronenbeweglichkeit das Produkt der entsprechenden Werte der Defektelektronen übersteigen. Setzt man dem Bi das Übergangsmetall Ni zu, so ist eine Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den inneren nicht aufgefüllten Schalen des Ni möglich. Da das Ni in vielen Fällen [16] als Elektronenfänger wirkt, ist eine Verminde-

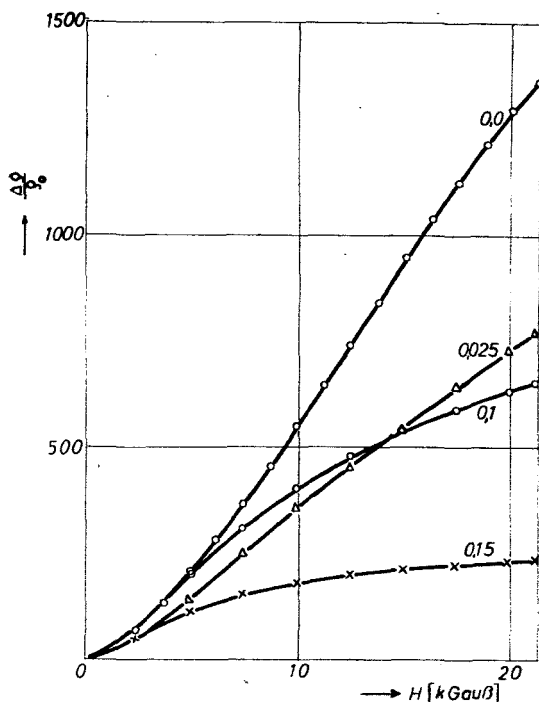


Abb. 5. Relative magnetische Widerstandsänderung von Bi-Ni-Legierungen bei 20,4° K in Abhängigkeit vom Magnetfeld für spektralreine Ausgangssubstanzen. Parameter: Ni-Gehalt in Gew.-%

rung der Elektronenleitung des Bi denkbar. Damit wird die Elektrizitätsleitung in etwas stärkerem Maße von den Defektelektronen getragen, was durch eine Abnahme des Halleffektes nachweisbar ist. Unter diesen Bedingungen ist nach ganz allgemeinen Betrachtungen von Kohler [17] über die magnetische Widerstandsänderung der Metalle eine Erhöhung der  $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte zu erwarten, wie sie experimentell beobachtet wird.

Im Hinblick auf die galvanomagnetischen Steuerelemente kann man aus den elektrischen Messungen folgern, daß geringe Ni-Zusätze wünschenswert sind, während Beimengungen oberhalb 0,15 Gew.-% Ni sich sehr ungünstig auswirken.

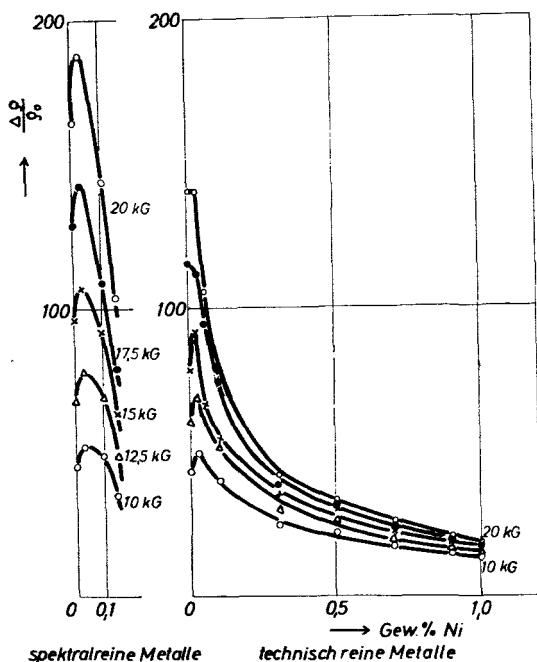


Abb. 6. Relative magnetische Widerstandsänderung von Bi-Ni-Legierungen bei 77° K in Abhängigkeit vom Ni-Gehalt. Parameter: Magnetische Feldstärke

### 3. Duktilitätsmessungen an Bi-Ni-Legierungen

Von den mechanischen Eigenschaften interessiert für die vorliegende Anwendung insbesondere die Duktilität der Legierungen. Für diese erhält man ein einfaches quantitatives Maß, wenn die Proben zu Drähten gepreßt und anschließend um einen konischen Dorn gewickelt werden. Der kleinste noch erzielbare Krümmungsradius bei diesem Biegeversuch kann als Meßgröße der Duktilität dienen. Diese Art des Experimentes kommt den Anforderungen der Praxis sehr nahe, da Bi-Drähte im allgemeinen durch plastische Verformung unter Druck hergestellt werden. Kontrollversuche an den eigenen Proben haben ergeben, daß die elektrischen Eigenschaften durch die Veränderungen im kristallinen Gefüge beim Preßvorgang selbst nicht sehr stark beeinflusst werden.

Aus den Bi-Ni-Stäbchen wurden mittels einer selbstverfertigten Preßform 1 mm starke Drähte unter einem Preßdruck von 120 kp/mm<sup>2</sup> erzeugt. Bei dieser Herstellung zeigte sich schon ein beträchtlicher Unterschied zwischen dem spektralreinen Bi und den anderen Proben: Das plastische Fließen setzte bei dem reinen Material viel eher ein. Die äußerlich blanken und vollkommen glatten Drähte wurden um einen 6 cm langen Aluminiumkegel mit einer Steigung 1 : 10 gewickelt. Die in Achsrichtung von mm zu mm eingeritzten Meßkreise ermöglichten eine Bestimmung des „Abreißradius“ auf 0,01 mm. Die

Duktilitätsversuche wurden an jeder Legierung bis zu 15mal wiederholt, um bei der Streuung der Einzelergebnisse (zirka 15 %) untereinander einen etwas sicheren Mittelwert (zirka 10 %) zu erhalten. Die so ermittelten Abreißradien sind in der letzten Spalte der Tabelle 1 zusammengestellt worden.

Qualitativ ist die Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften mit zunehmendem Ni-Gehalt offensichtlich. Das reinste Bi hat die beste Duktilität. In diesem Zusammenhang darf noch erwähnt werden, daß Biegeversuche an dünnen Einkristallen noch günstigere Werte erkennen lassen. Schliffuntersuchungen, die zur Deutung der vorliegenden Ergebnisse herangezogen werden sollen, zeigen, daß nach dem Pressen ein äußerst feinkristallines Gefüge mit einer Vorzugsrichtung der Kristallite in der Drahtachse vorliegt. Da die Unterschiede zwischen den Proben 11 und 12 wiederum sehr kraß ausfallen, darf man wohl annehmen, daß das Ni das kristalline Gitter auflockert und so einen größeren Abreißradius bedingt.

Dieses Ergebnis ist nach den Untersuchungen von *Aske* und *Fitzpatrick* überraschend. Konnten doch die genannten Autoren bei 0,16 % Ni in Bi-Drähten eine Verbesserung der mechanischen Duktilität feststellen. Doch besteht in der Herstellung der Drähte ein wesentlicher Unterschied. So haben *Aske* und *Fitzpatrick* das Pressen der Bi-Drähte bei erhöhter Temperatur vorgenommen. Aus diesem Grunde haben wir orientierende Messungen über den Einfluß der Preßtemperatur auf die Duktilität des Materials mit und ohne Ni ausgeführt. Die Zusammensetzung, die Preßtemperatur, die Mittelwerte der Abreißradien und einige Bemerkungen über die Oberflächenbeschaffenheit der Drähte sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt worden.

Tabelle 2.

Material	Reinheitsgrad	Preßtemperatur	Abreißradius in mm	Bemerkungen
Bi	techn. rein	20 °C	1,86	von Oxydhäuten befreites Ausgangsmaterial
Bi	„ „	20 °C	1,24	
Bi	spektralrein Lab. Nr. 7613	20 °C	0,96	
Bi	spektralrein Lab. Nr. 2824	20 °C	1,06	
Bi + 0,15 % Ni	spektralrein	20 °C	1,39	} stark angelaufene oxydierte Oberflächen, äußerst brüchig, große Kristallite im Bruch
Bi	techn. rein	74 °C	2,24	
Bi	„ „	98 °C		
Bi	„ „	120 °C		
Bi	spektralrein Lab. Nr. 7613	87,5 °C	> 2	
Bi + 0,15 % Ni	spektralrein	87,5 °C	1,73	
Bi	techn. rein	mit fl. Luft gekühlt	0,7	
Bi	spektralrein Lab. Nr. 7613	mit fl. Luft gekühlt	1,17	
Bi	spektralrein Lab. Nr. 2824	mit fl. Luft gekühlt	0,84	

Der große Einfluß der Preßtemperatur ist aus diesen Meßergebnissen offenbar. Je mehr die Proben beim Pressen erwärmt werden, um so grobkristalliner kann sich das Drahtgefüge ausbilden und um so eher ist ein Bruch zu beobachten. Diese Neigung zur Grobkristallisation wird bei 87,5 °C in Übereinstimmung mit *Aske* und *Fitzpatrick* [6] durch Ni-Zusatz vermindert, so daß ein kleinerer Abreißradius resultiert. Insgesamt ist die durch diesen Ni-Gehalt erreichte Duktilität zwar besser als die des reinen Bi, das unter gleichen Bedingungen erstellt ist, doch bleibt sie schlechter als die von Bi-Drähten, die bei niedrigeren Preßtemperaturen hergestellt werden. Dieses unerwartete Resultat veranlaßte uns dazu, die Preßtemperatur durch Abkühlen der Form mit flüssiger Luft weiter herabzusetzen, um so eventuell noch besser duktile Bi-Drähte zu erhalten. Trotz mehrfacher Wiederholung der einzelnen Versuche gelingt es nicht, eine einheitliche Aussage aus den sehr unterschiedlichen Meßwerten zu gewinnen. Beim Pressen im Tieftemperaturgebiet spielen im Gegensatz zu den geschilderten Versuchen bei höheren Temperaturen neben der Kristallitgröße noch andere, hier nicht näher untersuchte Faktoren eine bedeutsame Rolle.

#### 4. Schlußbetrachtung

Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen über den Einfluß kleiner Ni-Zusätze auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Bi dürfen wir festhalten, daß spektralreines Bi nach Legierung mit etwa 0,02 Gew.-% Ni bei Flüssigluft-Temperatur eine größere magnetische Widerstandsänderung, aber eine geringere mechanische Duktilität zeigt als die Ausgangssubstanz. Da die Steigerung der  $\Delta\rho/\rho_0$ -Werte durch den Ni-Zusatz bei der Betriebstemperatur der galvanomagnetischen Verstärker nur 10 % ausmacht, hingegen die mechanische Duktilität um 50 % abnimmt, wird man das reinste Bi als das geeignetere Material ansehen müssen. Durch eine geeignete Abwandlung (Pressen bei tiefen Temperaturen) des bisher üblichen Herstellungsverfahrens für Bi-Drähte scheint eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auch für Bi mit Zusatzelementen möglich zu sein. Da sich die Duktilität sekundär auf die Konstruktion des galvanomagnetischen Verstärkers auswirkt, ist insgesamt also eine erhebliche Verbesserung seiner Kennwerte zu erreichen.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. *E. Justi* und Herrn Prof. Dr. *W. Hofmann* für wertvolle Diskussionen verbindlichst danken. Herrn Prof. *Justi* gilt zudem unser Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und die Bereitstellung der erforderlichen Hilfsmittel. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die Untersuchungen durch Leihgaben unterstützt.

#### Literatur

- [1] *E. Justi*, Schweizer Patentanmeldung Nr. 39 965.
- [2] *E. Justi* und *H. J. Thuy*, Z. Naturforsch. 9a (1954), S. 183.
- [3] *H. J. Thuy*, A. E. Ü. 8 (1954), S. 217 und 269.
- [4] *K. Fuchs*, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34 (1938), S. 100.
- [5] *E. H. Sondheimer*, Nature 164 (1949), S. 920.
- [6] *I. E. Aske* und *K. W. Fitzpatrick*, U. S. Patent Nr. 2 610 913 (1950).
- [7] *A. Goetz* und *A. B. Focke*, Phys. Rev. 38 (1931), S. 1569 und 45 (1934), S. 136.

- [8] *W. Thompson*, Proc. Roy. Soc. Lond. A 155 (1936), S. 111.
- [9] *A. B. Focke* und *J. R. Hill*, Phys. Rev. 50 (1936), S. 179.
- [10] *H. Jones*, Proc. Roy. Soc. Lond. A 147 (1934), S. 396.
- [11] *G. Voß*, Z. anorg. u. allg. Chem. 57 (1908), S. 52.
- [12] *G. Hägg* und *G. Funke*, Z. phys. Chem. B 6 (1930), S. 272.
- [13] *M. A. Portevin*, C. R. Acad. Sci. Paris 145 (1907), S. 1168 und Rev. Metallurgy 5 (1908), S. 110.
- [14] *H. Krüger*, Diplomarbeit, Braunschweig 1956.
- [15] *Landolt-Börnstein*, Band I/4 (1955), S. 89.
- [16] *E. Justi* und *G. Lautz*, Z. Naturforsch. 7a (1952), S. 191.
- [17] *M. Kohler*, Naturw. 36 (1949), S. 86.